

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

JP 104464

04-104464

(11) Publication number : 04-104464

(43) Date of publication of application : 06.04.1992

(51) Int.CI.

H01M 4/42  
H01M 4/06

(21) Application number : 02-218948

(71) Applicant : MITSUI MINING & SMELTING  
CO LTD

(22) Date of filing : 22.08.1990

(72) Inventor : UEMURA TOYOHIDE  
YAMAGUCHI TOMIKO

## (54) NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR ALKALINE BATTERY

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To improve the discharge characteristic of an alkaline battery while maintaining the corrosion resistance at a high level by coating a gallium alloy containing aluminum 0.1-15wt.% on the zinc or zinc alloy powder surface.

**CONSTITUTION:** A gallium alloy containing aluminum 0.1-15wt.% is coated on the zinc or zinc alloy powder surface to obtain a negative electrode active material for an alkaline battery. The content of aluminum in the gallium alloy is set to 0.1-15wt.%, preferably 0.1-5 wt.%. If the melting point of the alloy coated on the zinc or zinc alloy powder surface exceeds 100°C, it is necessary to use the steam of an autoclave in the coating process, however the melting point of the alloy is 100°C or below for the above alloy composition, thus it can be processed at the hot-water temperature, and the coating action is simplified. The coating quantity of the above alloy is preferably set to 0.1-10 pts.wt. against zinc or zinc alloy powder 100 pts.wt.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other  
than the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平4-104464

⑫ Int. Cl. 5

H 01 M 4/42  
4/06

識別記号

序内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)4月6日

T

8222-4K  
8222-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 アルカリ電池用負極活物質

⑮ 特願 平2-218948

⑯ 出願 平2(1990)8月22日

⑰ 発明者 植村 豊秀 広島県竹原市竹原町652-15

⑰ 発明者 山口 富子 広島県竹原市竹原町1533-1

⑰ 出願人 三井金屬鉱業株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

⑰ 代理人 弁理士 伊東 辰雄 外1名

明細書

1. 発明の名称

アルカリ電池用負極活物質

2. 特許請求の範囲

1. アルミニウムを0.1~15重量%含有するガリウム合金を亜鉛または亜鉛合金粉末表面に被覆して成ることを特徴とするアルカリ電池用負極活物質。

2. 前記合金の被覆量が、前記亜鉛または亜鉛合金粉末100重量部に対して0.1~10重量部である、請求項1に記載のアルカリ電池用負極活物質。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明はアルカリ電池用負極活物質に関し、詳しくは水銀を添加せずとも放電性能に優れたアルカリ電池を得ることができ、しかも耐食性にも優れたアルカリ電池用負極活物質に関する。

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

亞鉛を負極活物質として用いたアルカリ電池等

においては、水酸化カリウム水溶液等の強アルカリ性電解液を用いるため、電池を密閉しなければならない。この電池の密閉は電池の小型化を図る際には特に重要であるが、同時に電池保存中の亜鉛の腐食により発生する水素ガスを閉じ込めることになる。従って、長期保存中に電池内部のガス圧が高まり、密閉が完全なほど爆発等の危険が伴なう。

その対策として、負極活物質である亜鉛の腐食を防止して、電池内部の水素ガス発生を少なくすることが研究され、水銀の水素過電圧を利用した水化亜鉛合金粉末を負極活物質として用いることが専ら行なわれている。

また水銀は電池の放電性能の面においても重要な役割を果たしている。即ち、水銀には亜鉛粒子間の電気的接觸を良好に保つ作用があり、電池の内部抵抗を下げるに大いに寄与しているのである。

このため、今日市販されているアルカリ電池の負極活物質は1.5重量%程度の水銀を含有してい

るが、社会的ニーズとしてより低水銀のもの、あるいは無水銀のもので高容量を維持した電池の開発が強く期待されるようになってきた。

そこで上記社会的ニーズにこたえるべく、1.5重量%以下の水銀を含有する汞化亜鉛合金粉末として亜鉛-インジウム-鉛-水銀合金粉末に加えて、ビスマスやアルミニウムを添加する合金粉末が提案されている。

しかし、これら低水銀の汞化亜鉛合金粉末を負極活物質として用いた場合でも、耐食性、放電性能が共に満足のいくものは得られていない。

特に無水銀の亜鉛合金粉末を用いた場合、耐食性については有機インヒビターの添加等によってある程度劣化は防止できるものの、亜鉛粒子間の電気的抵抗の増大による放電性能の劣化については満足のいくものは得られていない。

また、亜鉛または亜鉛合金粉末表面にインジウム-ガリウム合金を被覆したアルカリ電池用無汞化亜鉛合金も提案されているが、耐食性、放電性能共に十分に満足のいくものではなかっ

た。

本発明は、かかる課題を解決すべくなされたもので、電池内のガス発生を抑制しつつ、しかも放電性能にも優れたアルカリ電池を得ることができるアルカリ電池用負極活物質を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、この目的に沿って鋭意研究の結果、アルミニウムを含有するガリウム合金を表面に被覆した亜鉛または亜鉛合金粉末をアルカリ電池用負極活物質として用いることにより、上記目的が達成されることを知見して、本発明に到達した。

すなわち、本発明のアルカリ電池用負極活物質は、アルミニウムを0.1~15重量%含有するガリウム合金を亜鉛または亜鉛合金粉末表面に被覆して成ることを特徴とするものである。

本発明に係るガリウム合金中のアルミニウムの含有率は0.1~15重量%、好ましくは0.1~5重量%である。亜鉛または亜鉛合金粉末表面に被覆

- 3 -

- 4 -

する合金の融点が100℃を超える場合は被覆処理の際にオートクレーブの蒸気を用いる必要性等が生じるが、上記合金組成の場合には合金の融点が100℃以下となるので湯温で処理でき、被覆操作が簡便になるのである。

また、上記合金の被覆量は、亜鉛または亜鉛合金粉末100重量部に対して0.1~10重量部の範囲が好ましい。合金被覆量が0.1重量部未満では本発明の効果が十分に得られない傾向にある。他方、10重量部を超えて合金を被覆しても内部抵抗の低下に目立った効果は見られず、逆に亜鉛重量の相対的な低下に伴なう放電容量の低下が生じてくる傾向にあり、好ましくない。

上記合金を亜鉛または亜鉛合金粉末表面に被覆する方法としては、例えば以下に述べる方法が採用される。即ち、上記合金と亜鉛または亜鉛合金粉末とを80~100℃に加温した希アルカリ性水溶液中に投入し、混合攪拌することによって合金被覆付の亜鉛または亜鉛合金粉末、即ち本発明の負極活物質が得られる。また、希アルカリ性水溶液

の代りに希酸性水溶液あるいは高沸点の有機溶媒等を用いることも可能である。

また、不活性ガスを充填した容器内に上記合金と亜鉛または亜鉛合金粉末とを投入し、この容器を80~100℃に加温しながら混合攪拌する方法によっても本発明の負極活物質が得られる。

なお、本発明にあっては、上記合金を被覆する方法は上述の方法に特に限られず、上記合金を亜鉛または亜鉛合金粉末表面に被覆することが可能な方法であれば他の方法を採用してもよい。

#### 【作用】

本発明の特定合金を表面に被覆した亜鉛または亜鉛合金粉末を用いたアルカリ電池の内部抵抗が著しく減少し、優れた放電性能を示すことの作用効果は十分に解明されていないが、以下のことが推定される。

即ち、

(1) 通常、アルカリ電池用亜鉛または亜鉛合金粉末は溶融亜鉛または亜鉛合金を高圧ガスで噴霧することによって得られるが、このようにして得

- 5 -

- 6 -

られた亜鉛または亜鉛合金粉末は比較的表面の突起が少ない。これに対して、本発明の特定合金を被覆した亜鉛または亜鉛合金粉末には突起が多く見られる。この突起が粒子間の電気的接触の向上に寄与していると考えられる。

(2) 本発明に係る特定合金は低融点であるため、水銀に似た作用、即ちアルカリ電池内における亜鉛または亜鉛合金粒子の凝集効果があり、これが粒子間の電気的接触の向上に寄与していると考えられる。

(3) 本発明に係る特定合金に含有されるアルミニウムはアルカリ性溶液中で一部が溶出するため被覆合金の凹凸が大きくなり、これが粒子間の電気的接触の向上に寄与していると考えられる。

#### 【実施例】

以下、実施例および比較例に基づいて本発明を具体的に説明する。

#### 実施例 1～4 および比較例 1～3

純度 99.997% 以上の亜鉛地金を約 500°C で溶融し、これに含有率が 0.05 重量 % となるように船を

— 7 —

容量) を試験し、その結果を第 1 表に示す。

なお、内部抵抗は、LCR メータ (YHP 社製、4261A) を用いて周波数 1KHz の内部抵抗値 (Ω) を測定し、合金被覆をしていない亜鉛合金粉末を用いた比較例 1 の電池の内部抵抗値を 100 とした指數で示した。

また、放電容量は、放電負荷 2Ω、20°C の放電条件により終止電圧 0.9V までの放電容量 (Ah) を測定し、比較例 1 の電池の放電容量を 100 とした指數で示した。

さらに、上記の被覆付亜鉛合金粉末 (比較例 1 においては無被覆) を用いて水素ガス発生試験を行ない、その結果も第 1 表に示す。

なお、ガス発生試験は、電解液として濃度 40 重量 % の水酸化カリウム水溶液に酸化亜鉛を飽和させたものを 5mL 使用して行ない、上記亜鉛合金粉末 10g からの 45°C における 50 日間のガス発生量 (mL/g) を測定し、比較例 1 のガス発生量を 100 とした指數で示した。

#### 比較例 4

— 9 —

添加して亜鉛合金を作成し、これを高圧アルゴンガス (噴出圧 5kg/cm<sup>2</sup>) を使って粉体化した。

次に水酸化カリウム 10% のアルカリ性水溶液中に上記亜鉛合金粉末を投入し、さらに第 1 表に示す組成の合金を上記粉末に対して同表に示す被覆量となるように上記アルカリ性水溶液中に投入し、液温を 80°C に保って約 1 時間混合搅拌して特定合金被覆付亜鉛合金粉末を得た。

なお、比較例 1 においては、亜鉛合金粉末に上記の合金被覆処理を施さずに以下の試験に供した。

このようにして得られた被覆付亜鉛合金粉末 (比較例 1 においては無被覆) を負極活性物質として用いて第 1 図に示すアルカリマンガン電池を作製した。第 1 図のアルカリマンガン電池は、正極缶 1、正極 2、負極 3、セバレーク 4、封口体 5、負極底板 6、負極集電体 7、キャップ 8、熱収縮性樹脂チューブ 9、絶縁リング 10、11、外装缶 12 で構成されている。このアルカリマンガン電池を用いて電池性能 (電池の内部抵抗および放電

— 8 —

純度 99.997% 以上の亜鉛地金を約 500°C で溶融し、これに含有率が 0.05 重量 % となるように船を添加して亜鉛合金を作成し、さらにこの亜鉛合金 100 重量部に対して 0.1 重量部となるように第 1 表に示す組成の合金を添加し、これを高圧アルゴンガス (噴出圧 5kg/cm<sup>2</sup>) を使って粉体化した。

このようにして得られた亜鉛合金粉末を用いて実施例 1 と同様の方法で電池性能試験と水素ガス発生試験を行ない、それらの結果を第 1 表に示した。

— 10 —

第1表

実施例・ 比較例	合金組成 #1			合金被覆量 #2	内部抵抗 (指數)	放電容量 (指數)	ガス発生量 (指數)
	Ca	Al	In				
実施例1	99.9	0.1	—	8	66	122	98
実施例2	95	5	—	3	82	125	97
実施例3	97	3	—	0.1	67	123	98
実施例4	97	3	—	10	85	117	96
比較例1	—	—	—	—	100	100	100
比較例2	100	—	—	3	82	110	98
比較例3	25	—	75	1.5	78	110	98
比較例4	50	50	—	— #3	98	97	98

\* 1 : 重量%。

\* 2 : 亜鉛合金粉末 100重量部に対する合金被覆量 (重量部)。

\* 3 : 同表に示す組成の合金を被覆せずに亜鉛合金中に溶し込んだ。

第1表から明らかなように、アルミニウムを特定量含有するガリウム合金を被覆した亜鉛合金粉末を負極活性物質として用いた実施例1~4の電池は、無被覆で用いた比較例1、ガリウムのみを被覆した比較例2、被覆合金の組成が異なる比較例3、上記合金を亜鉛合金粉末中に溶し込んだ比較例4の電池に比べて放電特性が著しく優れており、ガス発生抑制効果も十分にあることがわかる。

## 【発明の効果】

以上説明のごとく、アルミニウムを特定量含有するガリウム合金を亜鉛または亜鉛合金粉表面に被覆して成る本発明の負極活性物質は、耐食性を高水準に維持しつつ、アルカリ電池の放電特性を著しく向上させることができある。

そして、本発明の負極活性物質を用いることによって、水銀を添加せずとも電池性能、ガス発生量共に優れたアルカリ電池を得ることが可能となるので、社会的ニーズにも沿ったものである。

従って、本発明のアルカリ電池用負極活性物質はアルカリ電池工業において好適に使用され、工業

- 11 -

- 12 -

的価値が大きいものである。

## 4. 図面の簡単な説明

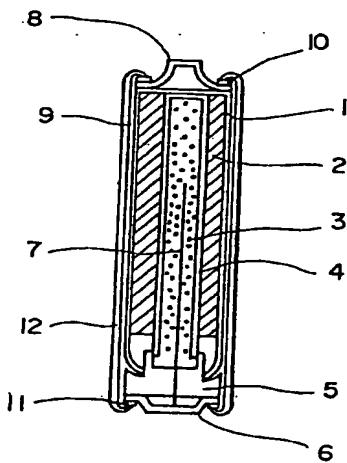
第1図は本発明に係るアルカリマンガン電池の側断面図を示す。

1 : 正極缶、2 : 正極、3 : 負極、  
4 : セバレーター、5 : 封口体、6 : 負極底板、  
7 : 負極集電体、8 : キャップ、  
9 : 热収縮性樹脂チューブ、  
10, 11 : 純銀リング、12 : 外装缶。

特許出願人 三井金属鉱業株式会社

代理人 弁理士 伊東辰雄

代理人 弁理士 伊東哲也



第1図

- 13 -